

File 351:Derwent WPI 1963-2003/UD,UM &UP=200336  
(c) 2003 Thomson Derwent

8/5/1  
DIALOG(R)File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

011551305

WPI Acc No: 1997-527786/199749

XRAM Acc No: C97-168124

Radiation curable binder for coating compound for plastics or wood -  
prepared from hydroxyl group-containing polyether- and/or polyester  
methacrylate, and benzophenone tetracarboxylic acid, anhydride or ester  
Patent Assignee: BASF LACKE & FARBEN AG (BADI ); BASF COATINGS AG (BADI )  
Inventor: BLUM R; KRANIG W

Number of Countries: 020 Number of Patents: 005

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
DE 19616984	A1	19971030	DE 1016984	A	19960427	199749 B
WO 9741184	A1	19971106	WO 97EP1484	A	19970324	199750
EP 895530	A1	19990210	EP 97914298	A	19970324	199911
			WO 97EP1484	A	19970324	
JP 2000509091	W	20000718	JP 97538487	A	19970324	200037
			WO 97EP1484	A	19970324	
US 6177144	B1	20010123	WO 97EP1484	A	19970324	200107
			US 99171544	A	19990823	

Priority Applications (No Type Date): DE 1016984 A 19960427

Cited Patents: US 4022674; US 4100047

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
DE 19616984	A1		7	C08F-220/28	
WO 9741184	A1 G	30		C09D-167/02	
				Designated States (National): JP US	
				Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LU MC	
				NL PT SE	
EP 895530	A1 G			C09D-167/02	Based on patent WO 9741184
				Designated States (Regional): AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL SE	
JP 2000509091	W	20		C09D-167/02	Based on patent WO 9741184
US 6177144	B1			C09J-007/04	Based on patent WO 9741184

Abstract (Basic): DE 19616984 A

Radiation curable binder comprises a copolymer prepared from: (A) 80 - 99 wt.%, preferably 85 - 98 wt.% based on the binder, of a hydroxyl group-containing polyether (meth)acrylate and/or polyester (meth)acrylate; and (B) 1 - 20 wt.%, preferably 2 - 15 wt.%, based on the binder of benzophenone tetracarboxylic acid, its anhydride and/or its ester. Also claimed are: (i) a method of preparing the radiation curable binder; and (ii) radiation curable coating compound containing the radiation curable binder.

USE - Used for coating of wood, timber products, glass, paper and plastics (claimed).

ADVANTAGE - Sufficient storage stability, homogeneity, absence of reactive thinning agents and good properties of lacquer layers of

coating compounds are achieved, with hardness of the films, and combined with a high curing speed and the avoidance of the loss of volatile components by curing the coating compound.

Dwg.0/0

Title Terms: RADIATE; CURE; BIND; COATING; COMPOUND; PLASTICS; WOOD; PREPARATION; HYDROXYL; GROUP; CONTAIN; POLYETHER; POLYESTER; METHACRYLATE ; BENZOPHENONE; TETRA; CARBOXYLIC; ACID; ANHYDRIDE; ESTER

Derwent Class: A14; A23; A25; A82; F09; G02

International Patent Class (Main): C08F-220/28; C09D-167/02; C09J-007/04

International Patent Class (Additional): C08F-002/46; C08F-002/48;

C08F-002/50; C08G-063/52; C08G-065/00; C08L-067/00; C09D-133/14;

C09D-167/07; C09D-171/00; C09J-167/02; C09J-171/00

File Segment: CPI



⑬ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Off nl gungsschrift  
⑩ DE 196 16 984 A 1

⑤① Int. Cl.<sup>6</sup>:  
C 08 F 220/28  
C 08 G 65/00  
C 09 D 171/00  
C 09 D 133/14

②① Aktenzeichen: 196 16 984.4  
②② Anmeldetag: 27. 4. 96  
④③ Offenlegungstag: 30. 10. 97

DE 196 16 984 A 1

⑦① Anmelder:  
BASF Lacke + Farben AG, 48165 Münster, DE

⑦② Erfinder:  
Kranig, Wolfgang, Dr., 48308 Senden, DE; Blum,  
Rainer, 67069 Ludwigshafen, DE

⑤④ Bindemittel sowie deren Verwendung in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln

⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft ein strahlenhärtbares Bindemittel BM, bestehend aus einem Copolymerisat, aufgebaut aus:

A) 80 bis 99 Gew.-% eines hydroxylgruppenhaltigen Polyetheracrylats und/oder Polyesteracrylats A), das gegebenenfalls als Addukt ein Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) enthält, und aus

B) 1 bis 20 Gew.-% Benzophenontetracarbonsäure, deren Anhydride und/oder deren Ester.

Von der Erfindung weiterhin umfaßt sind Verfahren zur Herstellung des Bindemittels BM und die Verwendung der Bindemittel BM in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln.

DE 196 16 984 A 1

## Gebiet der Erfindung

Die vorliegende Erfindung betrifft Bindemittel auf der Basis von, gegebenenfalls aminmodifizierten, Polyether- und/oder Polyesteracrylaten, die Einheiten der Benzophenontetracarbonsäure, deren Anhydride und/oder deren Ester als polymere Photoinitiatorbestandteile enthalten, sowie die Verwendung der Bindemittel in strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln.

## Stand der Technik

Es ist bekannt, Lacke auf der Basis von Acrylsäureestern durch Strahlung, insbesondere durch UV-Strahlung, zu härten. Hier tritt jedoch das Problem auf, daß bei der Aushärtung des Lacks das Vorhandensein von Luft stört.

Aus der DE-PS 26 25 538 sind photopolymerisierbare Überzugsmassen bekannt, die als Reduktionsmittel bzw. kettenübertragende Verbindungen Amine enthalten.

Durch Einbau der Aminogruppe in ein Molekül, das noch polymerisationsfähige Gruppen enthält, wird ein bei der Härtung einpolymerisiertes Amin erhalten.

Eine bekannte Methode des Einbaus ist die Addition von Aminen an doppelbindungsreiche Moleküle, die analog einer Michael-Addition verläuft und die beispielsweise in F. Möller, Houben-Weyl, Bd. 11/1 (1957), Seiten 277 bis 280, beschrieben ist. Die US-PS 2,759,913 lehrt die Anlagerung von Aminen an aktivierte, olefinisch ungesättigte Verbindungen, wie Acrylate, in äquimolaren Mengen, die zur vollständigen Umsetzung der aktivierten ethylenischen Doppelbindungen führt. Systematische Untersuchungen über die Anlagerung von Aminoalkoholen an Acrylate wurden von N. Ogata und T. Asahara, Bull. Chem. Soc. Jap. 39, Seiten 1486 bis 1490, 1966, durchgeführt.

In der DE-PS 23 46 424 wird die Herstellung von strahlungshärtbaren Massen, ausgehend von Acrylsäureestern mehrwertiger Alkohole und sekundären, aliphatischen monofunktionellen Aminen, beschrieben.

Aus den US-Patentschriften 4,547,562 und 4,675,374 sind strahlenhärtbare Lösungsmittelfreie Zusammensetzungen auf Basis von Polyacrylaten und Mono-, Di- oder Polyaminen bekannt. Als geeignete Di- und Polyamine werden Spezies mit mehr als einer primären Aminogruppe genannt. Bei Verwendung dieser Polyamine werden hochvernetzte, höhermolekulare und damit höherviskose Überzugsmassen erhalten, die ohne Zusatz von Reaktivverdünnern und Lösungsmitteln eine zu hohe Applikationsviskosität aufweisen oder sogar zu festen Produkten führen.

Die US-PS 4,045,416 und US-PS 3,845,056 schließlich betreffen strahlenhärtbare Überzugsmittel auf Basis von Aminacrylaten, welche erhalten werden durch Umsetzung von Polyacrylaten mit Aminen mit mindestens einem Amin-Wasserstoff. Als geeignete Amine werden primäre und sekundäre Monoamine sowie Polyamine genannt. Gemäß den US-Patenten werden als Polyamin-komponenten Polyamine mit mehr als einer primären Aminogruppe, Polyamine mit ausschließlich sekundären Aminogruppen oder Polyamine mit sekundären und tertiären Aminogruppen genannt.

Beschichtungsmittel gemäß der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 195 45 123.6 sind ohne Verwendung externer Synergisten, z. B. Amine,

strahlenhärtbar. Die in der noch nicht veröffentlichten deutschen Patentanmeldung 195 45 123.6 beschriebenen Beschichtungsmittel enthalten niedrigviskose Oligomere mit vergleichsweise guter Strahlenhärbarkeit und führen zu vergleichsweise guten Eigenschaften beim Lackfilm, insbesondere bei der Härte des Lackfilms. Die Beschichtungsmittel weisen eine niedrige Viskosität auf, so daß auf die Verwendung von Reaktivverdünnern und organischen Lösungsmitteln verzichtet werden kann. Weiterhin weisen die mit solchen Beschichtungsmitteln hergestellten Beschichtungen eine gute Schleifbarkeit bei guter Haftung selbst auf kritischen Untergründen auf.

Nachteilig für den Einsatz aller Beschichtungsmittel des Standes der Technik in UV-härtbaren Systemen ist die Anwesenheit niedermolekularer UV-Initiatoren. Solche niedermolekularen UV-Initiatoren führen bei der UV-Härtung der Beschichtungsmittel zu Bruchstücken, die einerseits aufgrund des relativ hohen Anteils an UV-Initiatoren im Beschichtungsmittel zu nennenswerten Masseverlusten im Beschichtungsmittel und damit bei der resultierenden Beschichtung führen und andererseits, bedingt durch die hohe Flüchtigkeit der Initiatorbruchstücke, zu unerwünschten, stark riechenden und oftmals toxischen Emissionen bei der Aushärtung der Beschichtungsmittel führen.

Aus dem Stand der Technik sind einpolymerisierbare UV-Initiatoren bekannt, mit denen das Auftreten niedermolekularer Initiatorbruchstücke verhindert werden kann. In die Klasse solcher einpolymerisierbarer UV-Initiatoren ist auch die Benzophenontetracarbonsäure, deren Dianhydrid und deren Ester einzuordnen, wie sie beispielsweise für hitzebeständige Photoresistmaterialien eingesetzt werden, wie z. B. in EP-A-0 379 377 beschrieben.

Die US-PS 4,100,047 umfaßt wäßrige, UV-härtbare Beschichtungsmittel, enthaltend ein hydroxyfunktionelles ethylenisch ungesättigtes Polymerisat, beispielsweise einen Ether aus Polyethylenglykol und Hydroxyethylacrylat, Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid als Photoinitiator, der an das hydroxyfunktionelle ethylenisch ungesättigte Polymerisat gebunden ist, sowie einen weiteren niedermolekularen Photoinitiator. Die mit Beschichtungsmitteln gemäß US-PS 4,100,047 hergestellten Beschichtungen können mit in Luft bei 2200 W/inch Bestrahlungsintensität mit Bandgeschwindigkeiten von ca. 3 m/min ausgehärtet werden. Nachteilig bei den Beschichtungsmitteln gemäß US-PS 4,100,047 sind die hohen notwendigen Bestrahlungsintensitäten bei vergleichsweise geringen Aushärtgeschwindigkeiten.

In US-PS 4,216,306 werden Beschichtungsmittel beansprucht, die ein polymeres Addukt aus Diglycidylether, Acrylsäure und Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid sowie einen niedermolekularen Photoinitiator enthalten. Auch hier ist das Auftreten niedermolekularer flüchtiger Bruchstücke, die aus dem Initiatorzerfall herrühren, von Nachteil. Weiterhin müssen Beschichtungen, die mit Beschichtungsmitteln gemäß US-PS 4,216,306 hergestellt werden, bei Bandgeschwindigkeiten von ca. 10 m/min in 3 Durchläufen gehärtet werden, was wiederum auf eine vergleichsweise geringe Aushärtegeschwindigkeit hindeutet.

US-PS 4,338,171 beschreibt schließlich Beschichtungsmittel, bestehend aus Gemischen aus monomeren ethylenisch ungesättigten Verbindungen, beispielsweise Trimethylolpropantriacyrlat, und Benzophenontetracarbonsäuredi- oder tetraester als Photoinitiatoren, die

zwar hochreaktiv sind und bei Bandgeschwindigkeiten von ca. 30 m/min ausgehärtet werden können, die aber die hohe Flüchtigkeit der monomeren, den überwiegen- den Anteil des Beschichtungsmittels ausmachenden Komponente und den notwendig hohen Anteil an Pho- toinitiator zum Nachteil haben.

#### Aufgabe und Lösung

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war es daher, Bindemittel für Beschichtungsmittel bereitzustellen, die einerseits die aus der noch nicht veröffentlichten deut- schen Patentanmeldung 195 45 123.6 bekannten Vortei- le der dort beschriebenen Beschichtungsmittel, wie aus- reichende Lagerstabilität, Homogenität, Abwesenheit von Reaktivverdünnern und die guten Eigenschaften bei Lackfilmen aus den Beschichtungsmitteln, wie insbeson- dere die Härte des Lackfilms, andererseits mit einer hohen Aushärtegeschwindigkeit und der Vermeidung des Freiwerdens flüchtiger Bestandteile bei der Aushär- tung der Beschichtungsmittel kombinieren.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird gelöst durch ein strahlenhärtbares Binde- mittel BM, bestehend aus einem Copolymerisat aus 80 bis 99 Gew.-%, vorzugsweise 85 bis 98 Gew.-%, eines hydroxylgruppenhaltigen Polyetheracrylats und/oder Polyesteracrylat als Komponente A), das gegebenen- falls ein Mono-, Di- und/oder Polyamin als Addukt AA) enthält, sowie aus 1 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-% Benzophenontetracarbonsäure, deren An- hydride und/oder deren Ester als Komponente B), sowie durch das Bindemittel BM enthaltende strahlenhärtbare Beschichtungsmittel.

Solche strahlenhärtbare Beschichtungsmittel enthal- ten bevorzugt:

20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Bindemittels BM, gegebenenfalls im Gemisch mit weiterem photopolymerisierbarem, polymerem Bindemittel,  
0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, Wasser als Komponente C),  
0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Füll- stoffe als Komponente D),  
0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, wei- teres Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Kompo- nente E),  
0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, nieder- molekulare, copolymerisierbare Verbindungen als Komponente F), sowie  
0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% übliche Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente G),

wobei die Summe der Anteile des Bindemittels BM und der Komponenten C) bis G) 100 Gew.-% des Beschich- tungsmittels ausmacht.

In weiteren bevorzugten Ausführungsformen der Er- findung ist die Komponente A) ein Polyetheracrylat und/oder Polyesteracrylat mit mindestens zwei Acryl- säure- und/oder Methacrylsäureestergruppen pro Mo- lekül und sind die gegebenenfalls anwesenden Mono-, Di- und/oder Polyaminen AA) bevorzugt Diamine mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe, wobei ganz besonders bevorzugt das Verhältnis von primären Aminogruppen der Mono-, Di- und/oder Polyamine AA) zu (meth)acrylischen Doppelbindungen des Poly- etheracrylats A) 0,01 : 1 bis 0,2 : 1, vorzugsweise 0,03 : 1 bis 0,1 : 1, beträgt.

#### Durchführung der Erfindung

In einer bevorzugten Form der Erfindung weisen die Polyether(meth)acrylate und/oder die Poly- ester(meth)acrylate mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen pro Molekül auf.

Erfindungsgemäß besonders bevorzugt eingesetzt werden als Komponente A) hydroxylgruppenhaltige Polyetheracrylate und/oder Polyethermethacrylate, wie sie insbesondere in der noch nicht veröffentlichten deut- schen Patentanmeldung P 195 35 936.4 beschrieben sind. Geeignete Acrylsäure- bzw. Methacrylsäureester A) werden beispielsweise aufgebaut mit zweiwertigen aliphatischen Alkoholen, wie Ethylenglykol, Propylen- glykol-1,2 und -1,3, Butandiol-1,4, Pentandiol-1,2, Neo- pentylglykol, Hexandiol-1,6,2-Methylpentandiol- 1,5,2-Ethylbutandiol-1,4, Dimethylolcyclohexan und Diethylenglykol, mit dreiwertigen Alkoholen, wie Gly- cerin, Trimethyloethan, Trimethylolpropan und Trime- thylolbutan, mit vierwertigen Alkoholen, wie Pentaery- thrin, sowie mit höherwertigen Alkoholen, wie Di(trime- thylolpropan), Di(pentaerythrit) und Sorbitol.

Weiterhin sind cycloaliphatische Alkohole, wie Cy- clohexandiol und 1,4-Bis-(hydroxymethyl)cyclohexan, araliphatische Alkohole, wie 1,3-Xylylendiol, sowie Phe- nole wie 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)propan(Bisphenol-A) geeignet.

Die hydroxylgruppenhaltigen Polyether A), die mit Acrylsäure und/oder Methacrylsäure verestert werden, werden durch Umsetzung von den oben angeführten zwei- und/oder mehrwertigen Alkoholen mit verschie- denen Mengen an Ethylenoxid und/oder Propylenoxid nach gut bekannten Methoden (vgl. z. B. Houben-Weyl, Band XIV, 2, Makromolekulare Stoffe II, (1963)) erhal- ten.

Besonders bevorzugt werden Polyetheracrylate A), die aus (Meth)acrylsäure und einem propoxyliertem Tri- methylolpropan-Polyol hergestellt sind.

Weiterhin können auch Polymerisationsprodukte des Tetrahydrofurans oder Butylenoxids eingesetzt werden. Als Komponente A) kommen auch hydroxylgruppen- haltige Polyesteracrylate und/oder Polyestermethacry- late in Frage. Zur Herstellung der Polyester(meth)acry- late A) werden als mehrwertige Alkohole hydroxylgrup- penhaltige Polyester(Polyesterpolyole) eingesetzt. Die- se können durch Veresterung von Dicarbonsäuren mit Diolen und Triolen nach gut bekannten Methoden (vgl. z. B. P.J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 58, 1877 (1936) und J. Am. Chem. Soc. 63, 3083 (1953)) hergestellt werden. Die Herstellung von hydroxylgruppenhaltigen Polyether- acrylaten und Polyesteracrylaten A) ist beispielsweise auch beschrieben in der DE-A-38 36 370.

Die Mono-, Di- und/oder Polyamine AA) weisen be- vorzugt eine primäre Aminogruppe auf, wie beispiels- weise aliphatische oder cycloaliphatische Mono-, Di- und/oder Polyamine, z. B. Monoalkylamine, Monoalk- anolamine, N,N-Dialkylalkylendiamine oder N,N-Dial- kyldialkylentriamine.

Besonders bevorzugt besitzen die Diamine AA) eine primäre und eine tertiäre Aminogruppe, wobei vorzugs- weise das Verhältnis von primären Aminogruppen zu (meth)acrylischen Doppelbindungen zwischen 0,01 : 1 und 0,2 : 1, ganz besonders be- vorzugt zwischen 0,03 : 1 und 0,1 : 1 liegt.

Als Diamine AA) mit einer primären und einer tertiä- ren Aminogruppe eignen sich be- vorzugt N,N-Dialkyl- diaminoalkane, wie besonders bevorzugt N,N-Dime-

thyl-1,3-diaminopropan, welches durch katalytische Hydrierung von Dimethylaminopropionitril erhältlich ist. Die Herstellung dieses Diamins AA) ist beispielsweise beschrieben in Houben-Weyl, Bd 11/1, 1957, Seite 565, in der EP-A-0 316 761 oder in P. Lappe, H. Springer und J. Weber, Chem.-Ztg. 111(4), Seiten 117 bis 125 (1987). Weitere geeignete Dialkylaminopropane AA) sind N,N-Diethyl-1,3-diaminopropan, N,N-Di-n-propyl-1,3-diaminopropan, 4-Morpholinpropylamin, 3 (N-Piperidinyl)propylamin oder N,N-Diphenyl-1,3-diaminopropan. Als Komponente AA) der erfindungsgemäßen Additionsprodukte kommen weiterhin in Frage: N,N-Dialkyl-1,2-diaminoethane, wie Dimethylaminoethylamin, Diethylaminoethylamin, N-β-Aminoethylmorpholin (Herstellung siehe z. B. Houben-Weyl, Bd. 11/1, 1957, Seite 563), N,N-Dialkyl-1,5-diaminopentane, die herstellbar sind durch 1,4-Addition von sekundären Aminen an 1-Cyanbutadien-1,3 unter Bildung der Nitrile und anschließender katalytischer Hydrierung (Herstellung siehe Houben-Weyl, Bd. 11/1, 1957, S. 276). Beispiele für geeignete N,N-Dialkyl-1,5-diaminopentane sind: Dimethylaminopentylamin, Diethylaminopentylamin, 4-Morpholinpentylamin. Besonders gute Ergebnisse werden erzielt, wenn als Aminkomponente AA) N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan verwendet wird.

Das Aminaddukt des Polyetheracrylat und/oder des Polyesteracrylats wird hergestellt, indem an einen Acrylsäureester oder Methacrylsäureester A) oder an ein Gemisch dieser Ester A) in einer Michael-Reaktion die Mono-, Di- und/oder Polyamine AA) addiert werden. Die solchermaßen erhaltenen aminmodifizierten (Meth)acrylsäureester A) enthalten noch nicht umgesetzte Acryl- und/oder Methacrylsäureestergruppen sowie tertiäre Aminogruppen.

Die Additions-Reaktion wird in flüssiger Phase bei mäßiger Temperatur in Abwesenheit eines Katalysators durchgeführt. Das Mono, Di- und/oder Polyamin AA) wird in entsprechender Menge dem Ester A) unter Rühren bei Raumtemperatur zugesetzt. Die Temperatur kann dabei auf etwa 40 Grad C ansteigen. Durch Erhöhung der Temperatur kann die Reaktion beschleunigt werden, bei 60 Grad C ist sie nach etwa 12 Stunden abgeklungen. Die Viskosität der erhaltenen Mischung ist dann zeitlich konstant.

Wegen der Reproduzierbarkeit sollte die Reaktion möglichst vollständig ablaufen, was bei Reaktionstemperaturen über 40 Grad C erreicht wird.

Die Umsetzung wird im allgemeinen ohne Lösungsmittel durchgeführt, aber es können auch Lösungsmittel angewandt werden, insbesondere um feste Amine als Lösung zuzudosieren. Das Lösungsmittel wird dann nach erfolgter Michael-Addition entfernt.

Damit bei der Additionsreaktion keine unerwünschte Polymerisation stattfindet, werden dem Reaktionsgemisch im allgemeinen Polymerisationsinhibitoren zugesetzt. Zu den geeigneten Polymerisationsinhibitoren gehören an sich bekannte Produkte, wie beispielsweise substituierte Phenole, wie 2,6-Di-tert-butyl-p-kresol, Hydrochinone, wie Methylhydrochinone, und Thioether, wie Thiodiglykol oder Phenothiazin.

Als Comonomerbestandteil B) des erfindungsgemäßen Bindemittels BM wird Benzophenontetracarbonsäure, deren Anhydride und/oder deren Ester eingesetzt. Die Komponente B) reagiert bei der Umsetzung mit den freien Hydroxylgruppen der Komponente A) unter Ausbildung der entsprechenden Ester der Benzophenontetracarbonsäure. Gegebenenfalls werden an sich übliche Veresterungskatalysatoren zugesetzt.

Bei der Strahlenhärtung der das Bindemittel BM enthaltenden Beschichtungsmittel wirken die Benzophenongruppen in an sich bekannter Weise als Photoinitiatoren ohne daß ein Zusatz weiterer niedermolekularer Photoinitiatoren notwendig wird.

Neben der schon genannten Benzophenontetracarbonsäure seien beispielhaft für die Komponente B) angeführt: Benzophenontetracarbonsäuremonoester, wie Benzophenontetracarbonsäuremonalkylester, Benzophenontetracarbonsäurediester, wie Benzophenontetracarbonsäuredialkylester, Benzophenontetracarbonsäuretriester, wie Benzophenontetracarbonsäuretrialkylester, Benzophenontetracarbonsäuretetraester, wie Benzophenontetracarbonsäuretetraalkylester, Benzophenontetracarbonsäuremonoanhydrid, dessen verbleibende Carbonsäuregruppen gegebenenfalls teilweise oder vollständig verestert sind, sowie bevorzugt Benzophenontetracarbonsäuredianhydrid.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird das Bindemittel BM in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt, umfassend folgende Stufen:

I. die Umsetzung der Komponente A) mit dem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) in der schon beschriebenen Additionsreaktion,

II. die Umsetzung des gemäß Stufe I. hergestellten Additionsprodukts mit der Komponente B) durch Veresterung der Komponente B) mit den freien Hydroxylgruppen der Komponente A) bei für die Veresterung üblichen Reaktionstemperaturen, gegebenenfalls unter Verwendung an sich üblicher Veresterungskatalysatoren, und gegebenenfalls

III. die abschließende Umsetzung des gemäß Stufe II. hergestellten Bindemittels mit weiterem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Komponente E) zur Einstellung der Reaktivität und Viskosität des Beschichtungsmittels, wobei wiederum die schon angeführten, für die Additionsreaktion relevanten Reaktionsbedingungen herrschen.

In einer weiteren Ausführungsform der Erfindung wird das Bindemittel BM in einem mehrstufigen Verfahren hergestellt, umfassend folgende Stufen:

I. die Umsetzung der Komponente A) mit der Komponente B) durch Veresterung der Komponente B) mit den freien Hydroxylgruppen der Komponente A) bei für die Veresterung üblichen Reaktionstemperaturen und gegebenenfalls unter Verwendung an sich üblicher Veresterungskatalysatoren und

II. die abschließende Umsetzung des gemäß Stufe I. hergestellten Bindemittels mit dem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Komponente E) zur Adduktbildung und zur Einstellung der Reaktivität und Viskosität des Beschichtungsmittels, wobei die für die Additionsreaktion relevanten Reaktionsbedingungen herrschen.

In beiden Verfahrensvarianten kann die Viskosität und Reaktivität durch einfache Zugabe des Mono-, Di- und/oder Polyamins AA) als Komponente E) vor der Applikation in gewissen Grenzen eingestellt werden. Vergehen zwischen der Zugabe der Komponente E) und der Applikation der Überzugsmasse ca. 48 Stunden, ist das Amin nicht mehr in freier Form vorhanden, sondern an die übrigen Bestandteile der Überzugsmasse chemisch oder physikalisch gebunden. Dabei steigt die Reaktivität des unter Aminzugabe entstandenen Gemischs.

sches gegenüber der oben beschriebenen Basisformulierung. Versuche haben ergeben, daß je nach Menge unter UV-Strahlung eine annähernd verdoppelte Reaktionsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist. Die Viskosität läßt sich ebenso nahezu verdoppeln.

Bevorzugt wird die Komponente E) in Mengen von 0,5 bis 10 Gew.-%, besonders bevorzugt in Mengen von 1 bis 5 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, zugesetzt.

Die erfindungsgemäßen Bindemittel BM sind bei Raumtemperatur flüssig und werden als filmbildende Komponenten in den erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmitteln verwendet.

Der Vorteil der erfindungsgemäß bevorzugten Bindemittel BM ist auch insbesondere darin zu sehen, daß bedingt durch die in ihnen enthaltenen oder im wäßrigen Medium gebildeten freien Säuregruppen der Komponente B) die Bindemittel BM in Wasser dispergierbar sind oder nach Neutralisation der freien Säuregruppen mit der Aminkomponente AA) gegebenenfalls sogar löslich sind, so daß auf die Verwendung von organischen Lösungsmitteln in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln vollständig verzichtet werden kann.

Die strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel können neben den erfindungsgemäßen Bindemitteln BM auch andere in strahlenhärtbaren Lacken übliche Bindemittel enthalten. Bevorzugt können die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel neben den Bindemitteln BM noch weitere photopolymerisierbare Bindemittel, welche ebenfalls aminmodifiziert sein können, in Anteilen von bis zu 50 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel BM, enthalten.

Als weitere aminmodifizierte Bindemittel kommen z. B. die aus der EP-A-0 280 222 und die aus den US-Patentschriften Nr. 4,045,416, 4,547,562 und 4,675,374 bekannten strahlenhärtbaren Bindemittel in Frage. Als nicht-aminmodifizierte weitere photopolymerisierbare Bindemittel kommen die als Beispiel für die Komponente A) zuvor beschriebenen Polyetheracrylate, Polyethermethacrylate, Polyesteracrylate oder Polyestermethacrylate, sowie desweiteren Urethanacrylate, Urethanmethacrylate, Epoxidacrylate und Epoxidmethacrylate in Frage, wobei die letztgenannten Urethan(meth)acrylate und Epoxid(meth)acrylate ebenfalls die erfindungsgemäße Komponente B) als Polymerbestandteil enthalten können.

Als Füllstoffe-Komponente D) kommen in den erfindungsgemäßen Beschichtungsmitteln Silikate, wie insbesondere Kaoline, Talkum, Kieselkreide, Glimmer, z. B. Eisenglimmer, Siliziumcarboet und Quarzmehl, Carbonate, wie beispielsweise Calciumcarbonate und Calcium-Magnesium-Carbonate (Dolomit) und Sulfate, wie beispielsweise Bariumsulfate (Schwerspat) oder Kaliumsulfate (Leichtspat), in Betracht. Neben den genannten Stoffen können auch Holzmehl und Cellulose-Derivate als Füllstoffe D) verwendet werden.

Als Füllstoffe D) kommen auch farbgebende Stoffe in Betracht. Hierzu zählen sowohl anorganische, z. B. Ruß,  $\text{TiO}_2$  als auch organische Pigmente.

Die Füllstoffgehalte der erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel können 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel betragen. Es ist dabei überraschend, daß es in einem Bereich von mehr als 15 Gew.-% Füllstoffanteil zu keinen Haftungsverlusten kommt. Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Beschichtungsmittel keinerlei irreversible Absetzneigung auf.

In untergeordneten Mengen von 0 bis 20 Gew.-%,

vorzugsweise von 0 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, können als Komponente F) im Beschichtungsmittel je nach Viskosität der Ester A) weitere, für den Einsatz in strahlenhärtbaren Überzugsmitteln bekannte niedermolekulare copolymerisierbare Verbindungen enthalten sein, wie beispielsweise (Meth)acrylsäureester, insbesondere Methyl(meth)acrylat, Ethyl(meth)acrylat, Propyl(meth)acrylat, Butyl(meth)acrylat, Isopropyl(meth)acrylat, Isobutyl(meth)acrylat, Pentyl(meth)acrylat, Isoamyl(meth)acrylat, Hexyl(meth)acrylat, Cyclohexyl(meth)acrylat, 2-Ethylhexyl(meth)acrylat, Octyl(meth)acrylat, 3,5,5-Trimethylhexyl(meth)acrylat, Decyl(meth)acrylat, Dodecyl(meth)acrylat, Hexadecyl(meth)acrylat, Octadecyl(meth)acrylat, Octadecenyl(meth)acrylat sowie die entsprechenden Ester der Malein-, Fumar-, Tetrahydrophthal-, Croton-, Isocroton-, Vinylsig- und Itaconsäure. Bevorzugt eingesetzt werden Monomere mit mehr als einer Doppelbindung pro Molekül, wie z. B. Ethylenglykoldiacrylat, Diethylenglykoldiacrylat, Propylenglykoldiacrylat, Trimethylenglykoldiacrylat, Neopentylglykoldiacrylat, 1,3-Butylenglykoldiacrylat, 1,4-Butylenglykoldiacrylat, 1,6-Hexamethylenglykoldiacrylat, 1,10-Decamethylenglykoldiacrylat, Trimethylolpropantriacyrat, Pentaerythritetraacyrat und Pentaerythrittriacyrat sowie die entsprechenden Methacrylate. Ganz besonders bevorzugt eingesetzt werden Trimethylolpropantriacyrat und Acrylsäureester von propoxyliertem Trimethylolpropan.

Der Zusatz dieser monomeren, copolymerisierbaren Verbindungen (oft auch Reaktivverdünner genannt) ist aber im allgemeinen nicht erforderlich, da die erfindungsgemäßen Bindemittel BM ausreichend niedrigviskose Beschichtungsmittel auch ohne diese Reaktivverdünner zulassen.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel enthalten als Komponente G) in Mengen von 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-%, bezogen auf das Beschichtungsmittel, an sich übliche Hilfs- und Zusatzstoffe, wie z. B. Extender, Entschäumer, Verlaufsmittel und filmbildende Hilfsmittel, Gleitmittel oder Haftvermittler.

Die Gleitmittel können beispielsweise mit einem Anteil von 0,8 bis 1,2 Gew.-% und die Verlaufsmittel mit einem Anteil von 0,2 bis 0,8 Gew.-% im Beschichtungsmittel vorhanden sein.

In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung ist das Beschichtungsmittel also aufgebaut aus:

- 50 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, des erfindungsgemäßen Bindemittels BM, gegebenenfalls im Gemisch mit weiterem photopolymerisierbarem, polymerem Bindemittel,
- 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, Wasser als Komponente C),
- 55 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% der Komponente D),
- 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, weiteres Mono-, Di- und/oder Polyamin als Komponente E),
- 60 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, der Komponente F), sowie
- 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% der Komponente G),

wobei die Summe der Anteile des Bindemittels BM und der Komponenten C) bis G) 100 Gew.-% des Beschichtungsmittels ausmacht.



Vorteilhafte Eigenschaften der Beschichtungsmittel sind die gute Schleifbarkeit und sehr gute Haftung selbst auf kritischen Untergründen, wie z. B. mit Melaminharzen beschichteten Holzwerkstoffen oder Kunststoffen, ohne daß der Einsatz typischer Haftvermittler notwendig wird. Im Einzelfall können jedoch zusätzliche Haftvermittler eingesetzt werden. Beispiele sind Alkoxysilane, wie beispielsweise N- $\beta$ -Aminoethyltrimethoxysilan, N-Methyl- $\beta$ -aminopropyltrimethoxysilan oder triaminomodifiziertes Propyltrimethoxysilan (z. B. Haftvermittler DYNASLYAN<sup>®</sup>, Typ TRIAMO, Handelsprodukt der Dynamit Nobel Chemie).

Die Härtung der Lackfilme erfolgt direkt nach dem Auftragen oder nach dem Verdunsten des gegebenenfalls anwesenden Wassers mittels UV- oder Elektronenstrahlen. Die Anlagen und Bedingungen für diese Härtungsmethoden sind aus der Literatur bekannt (vgl. z. B. R. Holmes, U.V. and E.B. Curing Formulations for Printing Inks, Coatings and Paints, SITA-Technology, Academic Press, London, United Kingdom 1984, S. 79 bis 111) und bedürfen keiner weiteren Beschreibung.

Die Überzugsmittel können durch Spritzen, Walzen, Fluten, Tauchen, Rakeln, Streichen, Gießen oder durch Vakumat-Applikation auf das Substrat, vorzugsweise auf Holz, auf Holzwerkstoffe oder auf Papier, aufgebracht werden.

Die erfindungsgemäßen strahlenhärtbaren Beschichtungsmittel weisen eine ausgezeichnete Lagerstabilität auf, haben ein transparentes Aussehen, eine gute Strahlenhärbarkeit, und führen nach der Strahlenhärtung zu Filmen mit ausgezeichneten Eigenschaften. Die erhaltenen Filme zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Transparenz aus, wenn keine Füllstoffe im Beschichtungsmittel anwesend sind.

Nachfolgend wird die Erfindung anhand von Ausführungsbeispielen näher erläutert. Teile bedeuten Gewichtsteile, sofern nichts anderes angegeben wird.

#### Beispiele

#### Beispiel 1

#### Herstellung des Bindemittels BM1 und eines Beschichtungsmittels

In 90,0 Teile eines Polyetheracrylats, hergestellt aus propoxyliertem Trimethylolpropan (Polyol PP150<sup>®</sup> der Fa. Perstorp) werden während 1 Stunde bei 60 Grad C 2,0 Teile 3-Dimethylaminopropylamin zur Herstellung der Wasserdispergierbarkeit des Bindemittels eingerührt. In einem zweiten Schritt werden hiernach während 3 Stunden bei 80 Grad C 8,0 Teile Benzophenontetracarbonsäureanhydrid als copolymerisierbarer Photoinitiator eingerührt und mit den freien Hydroxylgruppen des Polyetheracrylats umgesetzt.

In einem abschließenden Schritt werden noch 2,0 Teile Dibutylamin zur Einstellung der Viskosität und der Reaktivität des Bindemittels während 1 Stunde bei 60 Grad C zugefügt.

Die Viskosität des solchermaßen hergestellten Bindemittels BM1 beträgt 27,6 dPas bei 40 Grad C.

Ein aus 100 Gew.-% des Bindemittels BM1 bestehendes Beschichtungsmittel härtet ohne weitere Zusätze unter UV-Strahlung aus, wobei unter einem 80W-Strahler bei einmaligem Durchlauf ein Bandgeschwindigkeit von 20 m/min realisiert werden kann.

#### Beispiel 2

#### Herstellung eines weiteren Beschichtungsmittels basierend auf dem Bindemittel BM1

Aus 60,0 Teilen des Bindemittels BM1 gemäß Beispiel 1 und 40,0 Teilen eines handelsüblichen Polyetheracrylats (Laromer<sup>®</sup> PO 83F der Fa. BASF AG) wird ein weiteres Beschichtungsmittel hergestellt.

Das Beschichtungsmittel härtet ohne weitere Zusätze unter UV-Strahlung aus, wobei unter einem 80W-Strahler bei einmaligem Durchlauf eine Bandgeschwindigkeit von 10 m/min realisiert werden kann.

#### Patentansprüche

1. Strahlenhärtbares Bindemittel BM, bestehend aus einem Copolymerisat, aufgebaut aus: 80 bis 99 Gew.-%, bevorzugt 85 bis 98 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel BM, eines hydroxylgruppenhaltigen Polyether(meth)acrylats und/oder Polyester(meth)acrylats als Komponente A) und aus 1 bis 20 Gew.-%, bevorzugt 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Bindemittel BM Benzophenontetracarbonsäure, deren Anhydride und/oder deren Ester als Komponente B).
2. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das hydroxylgruppenhaltige Polyether(meth)acrylat und/oder Polyester(meth)acrylat A) mindestens zwei Acrylsäureester- und/oder Methacrylsäureestergruppen pro Molekül enthält.
3. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß das Bindemittel BM als Komponente A) ausschließlich Polyether(meth)acrylat enthält.
4. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach einem der Ansprüche 1 bis 3, ether(meth)acrylat A) aus (Meth)acrylsäure und alkoxylierten Polyolen, die durch Umsetzung von zwei- oder mehrwertigen Alkoholen mit Ethylen- und/oder Propylenoxid erhalten werden, durch Veresterung hergestellt wird.
5. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente A) ein Addukt aus dem Polyether(meth)acrylat und/oder Polyester(meth)acrylat und aus einem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) ist.
6. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente AA) ein Diamin mit einer primären und einer tertiären Aminogruppe ist und daß das Verhältnis von primären Aminogruppen der Polyamine zu (meth)acrylischen Doppelbindungen des Polyetheracrylats A1) 0,01 : 1 bis 0,2 : 1, bevorzugt 0,03 : 1 bis 0,1 : 1, beträgt.
7. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach Anspruch 5 oder 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Komponente AA) N,N-Dimethyl-1,3-diaminopropan ist.
8. Strahlenhärtbares Bindemittel BM nach einem der Ansprüche 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Komponente B) im Beschichtungsmittel BM das Dianhydrid der Benzophenontetracarbonsäure eingesetzt wird.
9. Verfahren zur Herstellung des strahlenhärtbaren Bindemittels BM nach einem der Ansprüche 5 bis 8, umfassend folgende Stufen:



- I. die Umsetzung der Komponente A) mit dem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA),  
 II. die Umsetzung des gemäß Stufe I hergestellten Additionsprodukts mit der Komponente B) durch Veresterung der Komponente B) mit den freien Hydroxylgruppen der Komponente A), gegebenenfalls unter Verwendung an sich üblicher Veresterungskatalysatoren, und gegebenenfalls  
 III. die abschließende Umsetzung des gemäß Stufe II hergestellten Bindemittels mit weiterem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Komponente E) zur Einstellung der Reaktivität und Viskosität des Beschichtungsmittels.
10. Verfahren zur Herstellung des strahlenhärtbaren Bindemittels BM nach einem der Ansprüche 5 bis 8, umfassend folgende Stufen:
- I. die Umsetzung der Komponente A) mit der Komponente B) durch Veresterung der Komponente B) mit den freien Hydroxylgruppen der Komponente A), gegebenenfalls unter Verwendung an sich üblicher Veresterungskatalysatoren, und  
 II. die abschließende Umsetzung des gemäß Stufe I hergestellten Bindemittels mit dem Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Komponente E) zur Adduktbildung und zur Einstellung der Reaktivität und Viskosität des Beschichtungsmittels.
11. Strahlenhärtbares Beschichtungsmittel, enthaltend das strahlenhärtbare Bindemittel BM nach einem der Ansprüche 1 bis 10, dadurch gekennzeichnet, daß das Beschichtungsmittel aufgebaut ist aus:
- 20 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 30 bis 80 Gew.-%, des Bindemittels BM nach einem der Ansprüche 1 bis 8, gegebenenfalls im Gemisch mit weiterem photopolymerisierbarem, polymerem Bindemittel,  
 0 bis 40 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-%, Wasser als Komponente C),  
 0 bis 50 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 30 Gew.-% Füllstoffe als Komponente D),  
 0 bis 10 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 10 Gew.-%, weiteres Mono-, Di- und/oder Polyamin AA) als Komponente E),  
 0 bis 20 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 10 Gew.-%, niedermolekulare, copolymerisierbare Verbindungen als Komponente F), sowie  
 0 bis 30 Gew.-%, vorzugsweise 0 bis 20 Gew.-% übliche Hilfs- und Zusatzstoffe als Komponente G), wobei die Summe der Anteile des Bindemittels BM und der Komponenten C) bis G) 100 Gew.-% des Beschichtungsmittels ausmacht.
12. Verwendung des strahlenhärtbaren Beschichtungsmittels nach Anspruch 11 zur Lackierung von Holz, Holzwerkstoffen, Glas, Papier und Kunststoffen.

- Leerseite -